

= US 4,617,303

(2)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 141 317
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 84112283.1

⑮ Int. Cl. 4: C 07 D 487/04

⑭ Anmeldetag: 12.10.84

A 01 N 43/90

//(C07D487/04, 249:00, 239:00),
(C07D487/04, 239:00, 231:00)

⑬ Priorität: 21.10.83 DE 3338292

⑯ Erfinder: Gramlich, Walter, Dr.

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.05.85 Patentblatt 85/20

Auf der Höhe 11
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

⑮ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ Erfinder: Sauter, Hubert, Dr.
Neckarpromenade
D-6800 Mannheim 1(DE)

⑰ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑯ Erfinder: Rentzea, Costin, Dr.
Richard-Kuhn-Strasse 1-3
D-6900 Heidelberg(DE)

⑯ Erfinder: Eicken, Karl, Dr.
Am Huettenwingert 12
D-6706 Wachenheim(DE)

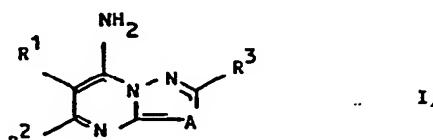
⑯ Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.
Berliner Platz 7
D-6703 Limburgerhof(DE)

⑯ Erfinder: Graf, Hermann, Dr.
Ginsterstrasse 15
D-6704 Mutterstadt(DE)

⑯ Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.
Sachsenstrasse 3
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑯ 7-Amino-azolo1,5-a-pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

⑯ 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel



worin

R¹ Alkyl oder Arylalkyl,

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet,

wobei

R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat
und diese enthaltende Fungizide.

EP 0 141 317 A2

7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

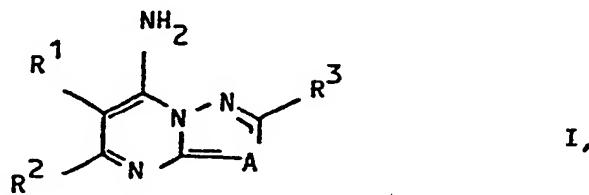
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine,
 05 Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide.

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine pharmakologische Eigenschaften besitzen (FR-PS 2 448 542; DD-PS 99 794; DD-PS 55 956; J. pharm. Soc. Japan 84 (1964), S. 1113 bis 1118).

10

Es wurde nun gefunden, daß neue 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel

15



20

worin

R¹ gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes 25 Arylalkyl

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei

R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

30 eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Phycomyceten, haben.

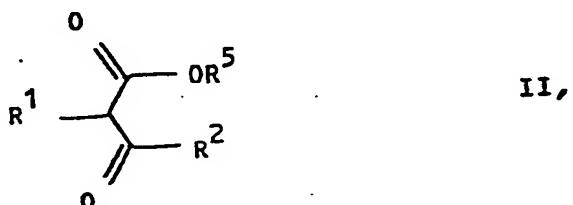
Unter den Resten R¹ sind beispielsweise gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁- bis C₁₈-Alkoxi substituiertes C₄- bis C₁₈-Alkyl, z.B. C₄-Alkyl, C₅-Alkyl, C₆-Alkyl, C₈-Alkyl, Arylalkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, z.B. Benzyl, p-Butylbenzyl, 3-Phenylpropyl, welche im Arylteil durch C₁- bis C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxi, Fluor, 35 Chlor oder Brom substituiert sein können, zu verstehen.

Unter den Resten R², R³ und R⁴ ist beispielsweise Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl (z.B. Methyl) zu verstehen. Darüber hinaus kann R⁴ beispielsweise Chlor oder Brom bedeuten.

Unter Alkyl oder Alkyl einer Alkoxigruppe ist je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatomen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl und ihre Isomeren zu verstehen.

Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man einen substituierten β -Ketoester der Formel II

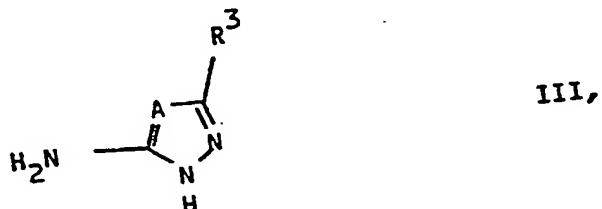
10



15

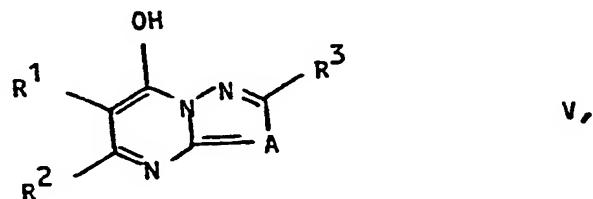
in der R¹ und R² die oben genannten Bedeutungen haben und R⁵ für einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminozol der Formel III

20



25 in welcher A, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V

30



35 in welcher R¹, R², R³ und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halogenierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umsetzt.

Die β -Ketoester können hergestellt werden wie in Organic Synthesis Coll. Vol. 1, S. 248 beschrieben.

40

Die Umsetzung der substituierten β -Ketoester der Formel II mit den Aminozolen der Formel III kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu

verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

10

Die so erhaltenen Kondensationsprodukte der Formel V fallen aus den Reaktionslösungen meist in reiner Form aus und werden nach dem Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel oder mit Wasser und anschließendem Trocknen mit Halogenierungsmitteln, insbesondere Chlorierungsmitteln, wie Phosphorchloriden, vorzugsweise Phosphoroxitrichlorid, bei 50°C bis 150°C vorzugsweise in überschüssigem Phosphoroxitrichlorid bei Rückflußtemperatur chloriert. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids wird der Rückstand mit Eiswasser gegebenenfalls unter Zusatz eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels behandelt. Das aus der getrockneten organischen Phase gegebenenfalls nach Verdampfung des inerten Lösungsmittels isolierte Chlorierungsprodukt ist meist sehr rein und wird anschließend mit Ammoniak in inertem Lösungsmittel bei 100°C bis 200°C zu den neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen umgesetzt. Die Reaktion wird vorzugsweise mit 1- bis 10-molarem Überschuß an Ammoniak unter Druck von 1 bis 100 bar durchgeführt.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Anteigen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert.

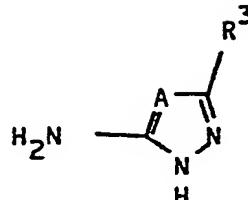
30

Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man substituierte Benzylcyanide der Formel



40 in welcher R^1 und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Aminoazolen der Formel III,

05



III,

in welcher A, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.

10

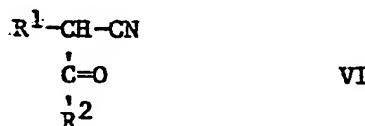
Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere

15 Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50
20 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Alkan-
25 säuren als Lösungsmittel ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teilweiseem Verdampfen der Alkansäure, die Reste der Alkansäure durch Zugabe von wäßrigem Alkali zu neutralisieren, wobei die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine meist in sehr reiner Form auskristallisieren.

30 Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine benötigten substituierten Alkylcyanide der Formel

35



40 sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden aus Alkylcyaniden und Carbonsäureestern mit starken Basen, z.B. Alkalihydriden, Alkali-amiden oder Metallalkylen, hergestellt werden (J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951), S. 3766).

Allgemeine Herstellungsvorschriften für die substituierten Alkylcyanide
der Formel VI

1,5 Mol Natriumhydrid wird in 1 l Toluol eingetragen und anschließend
05 1,0 Mol eines Alkylcyanids und dann 2,0 Mol eines Carbonsäureesters un-
ter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur auf 40 bis 50°C ansteigt.
Nach 2stündigem Nachrühren bei 75 bis 80°C wird abgekühlt und mit 2 l
Wasser versetzt. Aus der wäßrigen Phase isoliert man nach zweimaligem
Waschen mit 0,2 l Toluol durch Ansäuern mit halbkonzentrierter (etwa
10 50 Gew.-%) Schwefelsäure auf pH 2 das substituierte Alkylcyanid der
Formel VI.

Beispiele

15 1. Herstellung von 7-Amino-2,5-dimethyl-6-n-octyl-pyrazolo[1,5-a]-pyri-
midin (Verbindung 2)

a) 7-Hydroxi-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin
200 g 2-n-Octylacetessigsäuremethylester und 94 g 3(5)-Amino-
20 -5(3)-methylpyrazol werden in 400 ml n-Butanol 5 Stunden am Rück-
fluß erhitzt. Nach dem Abkühlen, Absaugen, Waschen mit kaltem
Methanol und Trocknen im Vakuum bei 60°C erhält man 191 g
7-Hydroxi-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin vom
Fp. 199°C.
25
b) 7-Chlor-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin
190 g des Kondensationsproduktes aus a) werden in 550 ml Phos-
phoroxitrichlorid 1,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Ver-
dampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids im Vakuum wird
30 der Rückstand mit 500 ml CH_2Cl_2 und 500 ml Eiswasser verrührt.
Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 100 ml
Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem
Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert
35 man 179 g 7-Chlor-2,5-dimethyl-6-n-octyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimi-
din als zähe Masse.
c) 7-Amino-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin
179 g des Chlorids aus b) werden mit 1300 ml Ethanol in einen
40 2,5 l Autoklav gegeben, 85 g Ammoniak aufgepreßt und 8 Stunden
bei 150°C bei 30 bar gerührt. Aus dem Reaktionsaustrag isoliert
man nach Aufkonzentrieren im Vakuum, Anteigen mit 1000 ml Wasser
Absaugen und Trocknen im Vakuum bei 70°C 133 g 7-Amino-2,5-di-

methyl-6-n-octyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin vom Fp. 169°C (Verbindung 2).

2. Herstellung von 7-Amino-6-n-butyl-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-
05 pyrimidin (Verbindung 34)

a) 2-Acetyl-n-capronsäure-nitril

In 500 ml flüssigen Ammoniak bei -60°C gibt man 11,7 g (300 mmol) gepulvertes Natriumamid und setzt danach langsam eine 10 Mischung aus 29,1 g (300 mmol) n-Capronsäurenitril und 26,4 g (300 mmol) Ethylacetat zu. Man röhrt 2 Stunden bei -60°C nach, fügt 200 ml Diethylether hinzu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, wobei der Ammoniak gasförmig entweicht. Unter Eiskühlung setzt man zuerst Wasser, dann 50 proz. Schwefelsäure 15 zu, bis pH 5 erreicht ist. Die Etherphase trennt man ab, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen und dampft ein. Das zurückbleibende Öl (40 g; 96 % Rohausbeute) wird im Vakuum destilliert. Die bei 52°C/0,4 mbar übergehende Fraktion weist eine gaschromatographische Reinheit von über 98 % auf.

b) 9,0 g (65 mmol) Nitril aus Beispiel 2a und 5,5 g (65 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 200 ml Propionsäure 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach läßt man abkühlen und engt auf ein 25 Drittel des ursprünglichen Lösungsvolumens ein. Nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig 2 N NaOH und Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausbeute 8,6 g (65 %), Schmp. 246°C (Verbindung Nr. 34).

30 3. Herstellung von 7-Amino-6-n-butyl-2-methyl-5-n-propyl-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 24)

a) 2-n-Butyro-n-capronsäure-nitril

Wie in Beispiel 2a angegeben, werden 29,1 g (300 mmol) n-Capronsäure-nitril mit 34,8 g (300 mmol) Ethyl-n-butyrat zur Reaktion gebracht. Rohausbeute 98 %, Reinausbeute 50 %, Sdp. 94 bis 95°C/0,2 mbar.

b) 10,1 g (60,5 mmol) Nitril aus 3a und 5,80 g (300 mmol)

40 3(5)-Amino-5(3)-methyl-pyrazol werden wie in Beispiel 2b beschrieben umgesetzt. Ausbeute 5,0 g (34 %), Schmp. (aus Ethanol) 167°C (Verbindung Nr. 24).

4. Herstellung von 7-Amino-5-methyl-6-[3-(n-nonyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 44)

a) 2-Acetyl-5-(n-nonyl-oxy)-valeronitril

05 35,0 g (156 mmol) 5-(n-Nonyl-oxy)-valeronitril werden unter Wasserausschluß und in Inertgasatmosphäre in 500 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt, auf -60°C abgekühlt, langsam unter Rühren mit 162 mmol n-Butyllithium in n-Hexan versetzt und anschließend 4 Stunden bei -60°C belassen. Danach tropft man 13,1 g (155 mmol) trockenes Ethylacetat, gelöst in Tetrahydrofuran, zu, röhrt 3 Stunden bei -60°C nach und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Unter Eiskühlung wird zunächst Wasser, dann 2 N Salzsäure zugegeben, bis die Lösung pH 4 aufweist. Die sich abscheidende organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende Öl (41 g; 99 %) kann ohne weitere Reinigung umgesetzt werden (gaschromatographische Reinheit > 90%).

b) 20,0 g (75 mmol) Nitril aus Beispiel 4a werden mit 6,30 g (75 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol in 300 ml siedender Propionsäure

20 16 Stunden zur Reaktion gebracht. Man kühlt ab, trennt vom ausgefallenen Niederschlag ab, engt das Filtrat ein, nimmt in Wasser auf, extrahiert mehrmals mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen und dampft ein. Der ölige Rückstand ergibt nach Anreiben mit Diethylether 9,0 (36 %) kristalline Verbindung Nr. 44 vom Schmp. 167°C.

5. Herstellung von 7-Amino-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 38):

30 a) 7-Hydroxy-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin
22,0 g (90 mmol) 2-[3-(Neopentyl-oxy)-propyl]-acetessigsäuremethylester und 7,14 g (84,9 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol läßt man 21 Stunden in 300 ml siedender Propionsäure reagieren. Nach Abkühlen wird eingeengt, in Eiswasser eingerührt, mit 2 N NaOH neutralisiert und abgesaugt. Ausbeute 13,5 g (57 %) farblose Kristalle mit Schmp. 155 bis 159°C, die ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

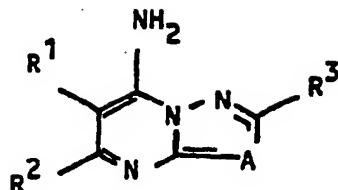
b) 7-Chlor-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pyrimidin

05 11,5 g (41,4 mmol) Produkt aus 5a erhitzt man 8 Stunden in 330 ml Phosphoroxytrichlorid zum Rückfluß. Nach Abdestillieren flüchtiger Bestandteile bleibt ein öliger Rückstand, der in Dichlormethan aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt wird. Es verbleiben 10 g (82 %) eines gelblichen Öls, das dünnenschichtchromatographisch rein ist.

10 15 c) 10,0 g (33,7 mmol) Produkt aus 5b werden in 100 ml Dioxan gelöst und im Autoklaven mit 6,3 g (370 mmol) Ammoniak 60 Stunden bei 130°C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen und Entspannen wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, in Dichlormethan aufgenommen, dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Man erhält ein farbloses Pulver (Verbindung Nr. 38), Ausbeute 5,5 g (58 %), Schmp. 202°C. Durch Einengen des Dioxan-Filtrats lassen sich weitere 2,5 g Produkt gewinnen.

20 Nach den oben beschriebenen Verfahren können z.B. folgende 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine hergestellt werden:

05



I.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp (°C)
10						
1	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	186
2	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	169
3	n-C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	159
15	4	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	-	217
5	n-C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂	CH ₃	H	-	N	228
6	C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	235
7	4-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	214
20	8	4-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -CH ₂	CH ₃	H	-	N
	9	C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	280
	10	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	-	244
	11	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	-	251
	12	n-C ₇ H ₁₅	CH ₃	H	-	237
25	13	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	-	209
	14	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	-	193
	15	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃	-	200
	16	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	-	198
	17	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	187
30	18	N-C ₃ H ₇ -CH-CH ₂	CH ₃	H	-	145
		CH ₃				209
	19	N-C ₃ H ₇ -CH-CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	176
35	20	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	178
	21	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₃ H ₇	H	-	152
	22	n-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CR ⁴	114
	23	N-C ₁₀ H ₂₁	n-C ₄ H ₉	H	-	151
40	24	n-C ₅ H ₉	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CR ⁴	167
	25	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	H	-	186
	26	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	-	127
	27	n-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	H	-	209
	28	n-C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	H	-	207

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	Fp (°C)
05	29 n-C ₉ H ₁₉	CH ₃	H	-	N	215
	30 n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	177
	31 n-C ₉ H ₁₉	CH ₃	CH ₃	-	N	159
	32 n-C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	146
10	33 4-t-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH(CH ₃)	CH ₃	H	-	N	256
	34 n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	-	N	246
	35 (n-C ₃ H ₇)(C ₂ H ₅)CHCH ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	108
	36 (n-C ₃ H ₇)(C ₂ H ₅)CHCH ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	149
15	37 t-C ₄ H ₉ CH ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	134
	38 t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	202
	39 t-C ₄ H ₉ -O-(CH ₂) ₄	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	61 (Zers.)
	40 (t-C ₄ H ₉ -CH ₂)(CH ₃)CH(CH ₂) ₂ - -O-(CH ₂) ₅	CH ₃	H	-	N	161
20	41 (i-C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CH-O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	156
	42 n-C ₈ H ₁₇ -O-(CH ₂) ₃	n-C ₃ H ₇	H	-	N	97
	43 i-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₃ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ - -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	156
	44 n-C ₉ H ₁₉ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	167
25	45 n-C ₄ H ₉ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	180
	46 n-C ₆ H ₁₃ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	176
	47 n-C ₉ H ₁₉ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	94
	48 n-C ₆ H ₁₃ -O-(CH ₂) ₃	n-C ₃ H ₇	H	-	N	109
30	49 (n-C ₄ H ₉)(C ₂ H ₅)CH-CH ₂ -O-(CH ₂) ₅	CH ₃	H	-	N	Harz
	50 t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ - -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	H	-	N	154
	51 n-C ₄ H ₉ -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	145
	52 t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ - -O-(CH ₂) ₃	CH ₃	CH ₃	H	CR ⁴	122

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von Phytophthora infestans an Tomaten und Kartoffeln, Phytophthora parasitica an Erdbeeren, Phytophthora cactorum an Äpfeln, Pseudoperonospora cubensis an Gurken, Pseudoperonospora humuli an Hopfen, Peronospora destructor an Zwiebeln, Peronospora sparsa an Rosen, Peronospora tabacina an Tabak, Plasmopara viticola an Reben, Plasmopara halstedii an Sonnenblumen, Sclerospora macrospora an Mais, Bremia lactucae an Salat, Micor mucedo an Früchten, Rhizopus nigricans an Rüben sowie von Erysiphe graminis an Ge-

treide, Uncinula necator an Reben, Podophyllum leucotricha an Äpfeln, Sphaerotheca fuliginea an Rosen, Erysiphe cichoriacearum an Gurken.

Die Wirkstoffe besitzen eine hohe Pflanzenverträglichkeit. Ein Teil der 05 Wirkstoffe zeigt kurative Eigenschaften, d.h. die Anwendung der Mittel kann noch nach erfolgter Infektion der Pflanzen durch die Krankheitserreger vorgenommen werden, um einen sicheren Bekämpfungserfolg zu erzielen.

10 Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 bis 5 kg Wirkstoff je ha.

Die Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und anderen Fungiziden, oder 15 auch mit Düngemitteln vermischt ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit 20 des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Fungizide, die mit den neuen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

25

Schwefel,

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie

Ferridimethyldithiocarbamat

Zinkdimethyldithiocarbamat

30 Zinkethylenbisdithiocarbamat

Manganethylenbisdithiocarbamat

Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat

Tetramethylthiuramdisulfide

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat)

35 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)

Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)

N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid

Nitroderivate, wie

40 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat

2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat

2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat

5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,

heterocyclische Strukturen, wie

2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat

2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin

0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat

05 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol)

2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon

2-Thio-1,3-dithio-(4,5,6)-chinoxalin

1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester

2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol

10 2-(Furyl-(2)-benzimidazol

2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol

N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydropthalimid

N-Trichlormethylthio-tetrahydropthalimid

N-Trichlormethyl-phthalimid

15 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid

5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol

2-Rhodanmethylethiobenzthiazol

1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol

4-(2-Chlorphenylhydrazone)-3-methyl-5-isoxazolon

20 Pyridin-2-thio-1-oxid

8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz

2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin

2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid

2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid

25 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid

2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid

2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid

2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid

N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid

30 2-Methyl-benzoësäure-anilid

2-Jod-benzoësäure-anilid

N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal

Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid

1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan

35 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze

2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze

N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin

N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin

1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-tri-

40 azol

1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1-H-1,2,4-tri-

azol

N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff

1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
 alpha-(2-Chlorphenyl)-alpha-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin

05 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 2-Cyano-N-(ethylaminocarbonyl)-2-(methoximino)-acetamid

10 sowie verschiedene Fungizide, wie
 Dodecylguanidinacetat
 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutaramid
 Hexachlorbenzol
 DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 15 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alaninmethylester
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester
 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
 3-(3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion
 20 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid.

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, auch in Form von hochprozentigen wässrigen, ölichen oder sonstigen Dispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Verstäuben, Verstreuen, Verstreichen oder Gießen ausgebracht. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in der Regel möglichst eine feine Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.

30 Zur Herstellung von direkt oder nach Emulgieren in Wasser verwendbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, wie
 35 z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

05 10 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Naphthalinsulfinsäuren, Phenolsulfinsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutynaphthalinsulfinsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate,

15 20 25 fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykether, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfinsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenolpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

30 Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

35 40 Gramulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengramulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide, Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Beispiele für solche Pflanzenschutzmittel-Zubereitungen sind:

05 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 1 mit 100 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist.

10 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Doedecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 15 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wässrige Dispersion.

20 III. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 30 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser erhält man eine wässrige Dispersion.

25 IV. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser, erhält man eine wässrige Dispersion.

30 V. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutynaphthalin-alpha-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaage und 60 Gewichtsteilen 35 pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

40 VI. 5 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffes enthält.

VII. 30 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsgummi und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsgummis gesprührt wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffes mit guter Haftfähigkeit.

05 VIII. 40 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden mit 30 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wässrige Dispersion.

10 IX. 20 Teile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfon-säure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

15 20 Die folgenden Versuche belegen die biologische Wirkung der neuen Verbindungen.

Versuch 1

Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

25 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, werden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 30 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (Rebenperonospora) infiziert. Danach werden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach 35 dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten.

40 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise bei der Anwendung als 0,05 oder 0,025 Zige Wirkstoffbrühe die Wirkstoffe 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 28, 29, 30, 31 und 32 eine bessere fungizide Wirkung (beispielsweise 97 %) zeigen als

die bekannten Wirkstoffe 7-Amino-6-phenyl-(1,2,4-triazolo)-[1,5-a]-pyrimidin (A) und 7-Amino-2-methyl-6-phenyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin (B) (beispielsweise 30 %).

05 Versuch 2

Wirksamkeit gegen Phytophthora infestans an Tomaten

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" werden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der

10 Trockensubstanz enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes Phytophthora infestans infiziert. Die Pflanzen werden dann in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten, je-
15 doch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen beurteilt werden kann.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise bei der Anwendung als 0,025 Zige Wirkstoffbrühe die Wirkstoffe 4, 5, 10, 11, 13, 14, 15,

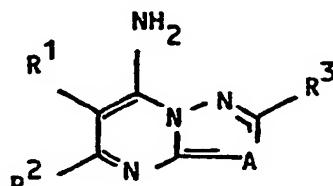
20 16, 18, 19, 20, 21, 25, 29, 33, 36, 40, 41, 48 und 49 eine bessere fungizide Wirkung zeigten (beispielsweise 90 %) als die bekannten Wirkstoffe A und N-Trichlormethylthio-tetrahydronaphthalimid (beispielsweise 60 %).

Patentansprüche

1. 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel

05

10



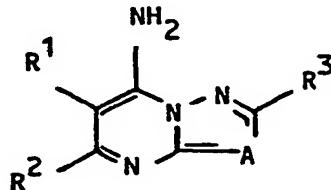
I,

worin

15 R^1 gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei
 R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

20 2. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel

25



I,

30

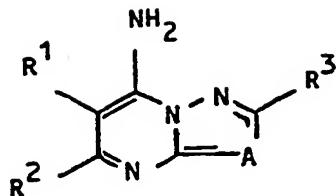
worin

35 R^1 gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei
 R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

3. Fungizides Mittel enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und Aminoazolopyrimidin der Formel

40

05



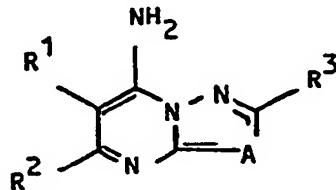
I,

worin

10 R¹ gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
 15 R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden oder Saatgüter behandelt mit einer fungizid wirksamen
 20 Menge eines Aminoazolopyrimidins der Formel

25



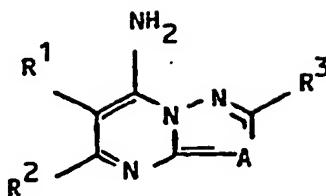
I,

worin

30 R¹ gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
 35 R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

5. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

05



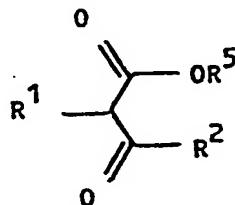
I,

worin

10 R^1 gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 15 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR^4 -Gruppe bedeutet, wobei
 R^4 die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen substituierten β -Ketoester der Formel II

20



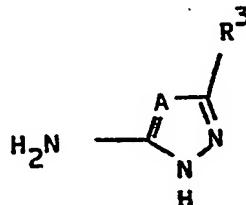
II,

25

in der

R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen haben und R^5 für einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminoazol der Formel III

30



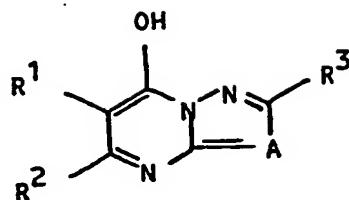
III,

35

in welcher A, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V

40

05



V,

10

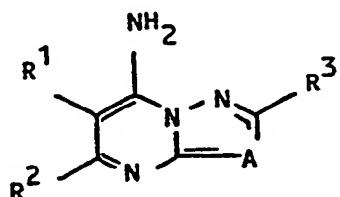
in welcher R¹, R², R³ und A die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halogenierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umsetzt.

15

6. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

15

20



I,

worin

25

R¹ gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,

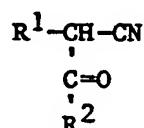
A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei

R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

30

dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Alkylcyanid der Formel

35



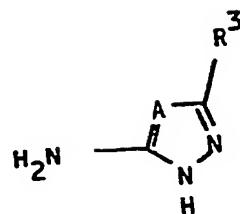
VI,

40

in der

R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben, mit einem Amino-azol der Formel

05



III,

in welcher A, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen
haben, umsetzt.

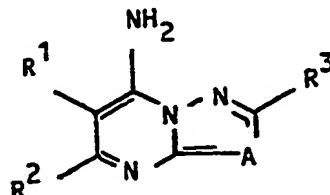
10

Patentansprüche

1. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel

05

10



I,

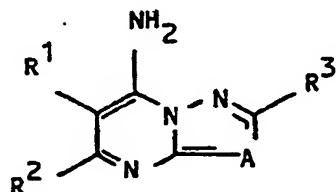
worin

R¹ gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder
 15 im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
 R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

20

2. Fungizides Mittel enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und Aminoazolopyrimidin der Formel

25



I,

30

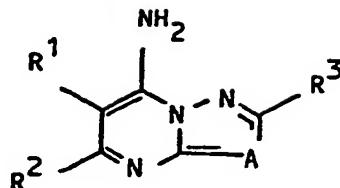
worin

R¹ gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder
 im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 35 R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,
 A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
 R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

40

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden oder Saatgüter behandelt mit einer fungizid wirksamen Menge eines Aminoazolopyrimidins der Formel

05



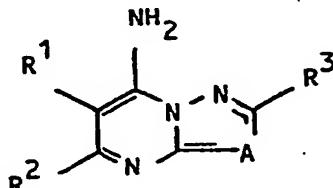
I,

worin

10 R¹ gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 10 R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,
 10 A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
 15 R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

4. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

20



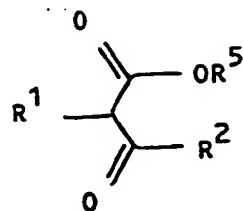
I,

25

worin

25 R¹ gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,
 30 R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,
 30 A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
 30 R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,
 35 dadurch gekennzeichnet, daß man einen substituierten S-Ketoester der Formel II

05

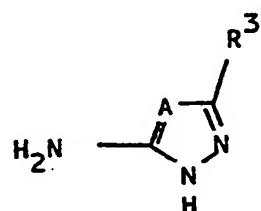


II,

10

in der
 R^1 und R^2 die oben genannten Bedeutungen haben und R^5 für
 einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminoazol der Formel III

15

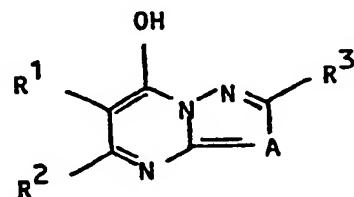


III,

20

in welcher A, R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen
 haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V

25



V,

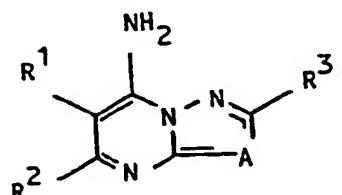
30

in welcher R^1 , R^2 , R^3 und A die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
 haben, umsetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halo-
 genierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umsetzt.

35

5. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der
 Formel

40



I,

worin

R¹ gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl:

05 R^2 und R^3 Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet, wobei
R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

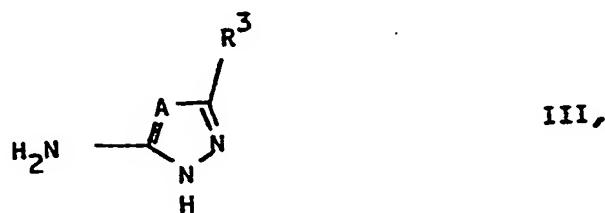
dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes

10 Alkylcyanid der Formel



in der

R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben, mit einem Aminoazol der Formel



in welcher A , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen

30 haben, umsetzt.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

O 141 317
A3

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 84112283.1

⑮ Int. Cl. 4: **C 07 D 487/04, A 01 N 43/90**

⑭ Anmeldetag: 12.10.84

//
(C07D487/04, 249:00, 239:00),
(C07D487/04, 239:00, 231:00)

⑯ Priorität: 21.10.83 DE 3338292

⑰ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Straße 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.05.85
Patentblatt 85/20

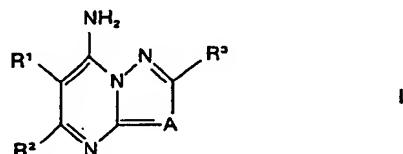
⑳ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

㉑ Erfinder: Eicken, Karl, Dr., Am Huettenwingert 12,
D-6706 Wachenheim (DE)
Erfinder: Graf, Hermann, Dr., Ginsterstrasse 15,
D-6704 Mutterstadt (DE)
Erfinder: Gramlich, Walter, Dr., Auf der Höhe 11,
D-6803 Edingen-Neckarhausen (DE)
Erfinder: Sauter, Hubert, Dr., Neckarpromenade,
D-6800 Mannheim 1 (DE)
Erfinder: Rentzea, Costin, Dr.,
Richard-Kuhn-Strasse 1-3, D-6900 Heidelberg (DE)
Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr., Berliner Platz 7,
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr., Sachsenstrasse 3,
D-6700 Ludwigshafen (DE)

㉒ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 12.02.86 Patentblatt 86/7

㉓ 7-Amino-azolo1,5-*α*-pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

㉔ 7-Amino-azolo[1,5-*a*]-pyrimidine der Formel



EP 0 141 317 A3

worin

R¹ Alkyl oder Arylalkyl,

R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR⁴-Gruppe bedeutet,

wobei

R⁴ die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat
und diese enthaltende Fungizide.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	EP-A-0 071 792 (BASF) * Ansprüche 1,2 *	1,2	C 07 D 487/04 A 01 N 43/90 (C 07 D 487/04 C 07 D 249:00 C 07 D 239:00 (C 07 D 487/04 C 07 D 239:00 C 07 D 231:00 //)
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 68, 1968, Seite 9252, no. 95842s, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 11 751 (SHIONOGI & CO., LTD.) 04-07-1964 * Zusammenfassung *	1	
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 60, 1964, Nr. 523d, Columbus, Ohio, US; YA.A. LEVIN u.a.: "Condensation of 3-amino-1,2,4-triazoles with diaceto- and dipropionitriles", ZH. OBSHCH. KHIM. 33(8), 2673-7(1963) * Zusammenfassung *	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)			
C 07 D 487/00 A 01 N 43/90			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 05-11-1985	Prüfer ALFARO I.	